

## Bibliographic Information

**Mixtures of optical brighteners for brightening poly(vinyl chloride).** Martini, Thomas; Probst, Heinz. (Hoechst A.-G., Fed. Rep. Ger.). Ger. Offen. (1984), 16 pp. CODEN: GWXXBX DE 3313332 A1 19841018 Patent written in German. Application: DE 83-3313332 19830413. CAN 102:79777 AN 1985:79777 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

## Patent Family Information

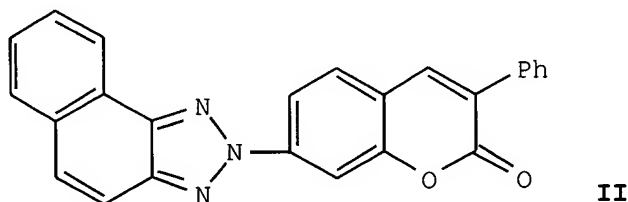
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 3313332	A1	19841018	DE 1983-3313332	19830413
DE 3313332	C2	19911205		

Priority Application

DE 1983-3313332 19830413

## Abstract

Mixts. of a 3-phenyl-1-(4-sulfonylphenyl)pyrazoline deriv. and  $\geq 1$  compd. selected from 1,4-di(2-benzoxazolyl)naphthalene (I) [5089-22-5], compd. II [3333-62-8], 4,4'-bis(o-methoxystyryl)-1,1'-biphenyl [40470-68-6], 4-(2-benzooxazolyl)-4'-(5-methyl-2-benzooxazolyl)stilbene [1533-45-5], and 6 bis(cyanostyryl)benzene isomers are useful as fluorescent brighteners for PVC [9002-86-2]. Thus, 0.001 part of a mixt. of 1 part 3-(4-chlorophenyl)-1-[4-[[2-hydroxyethyl)sulfonyl]phenyl]pyrazoline [3656-22-2] and 9 parts I was used as a fluorescent brightener in a mixt. of PVC 72.5, bis(2-ethylhexyl) phthalate 23.8, TiO<sub>2</sub> 2.0, Ba-Cd stabilizer 1.5, and lubricant 0.2 part. The mixt. was used to prep. films.





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenl gungsschrift  
①1 DE 33 13332 A1

②1 Aktenzeichen: P 33 13 332.8  
②2 Anmeldetag: 13. 4. 83  
②3 Offenlegungstag: 18. 10. 84

⑤1 Int. Cl. 3:  
**C08K 5/16**  
C 08 K 5/34  
C 08 K 5/06  
C 08 L 27/06  
D 06 L 3/12

DE 3313332 A1

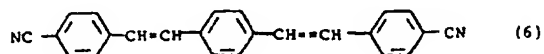
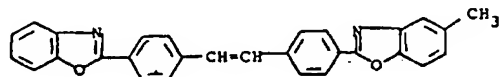
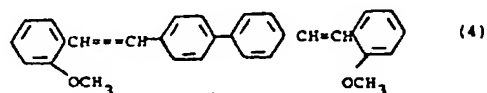
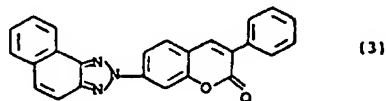
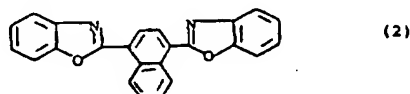
⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Martini, Thomas, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Probst,  
Heinz, 6231 Sulzbach, DE

Bibliander  
Bur. Ind. Eigendom  
11 DEC. 1984

⑤4 Mischungen von optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid

Ra Mischungen von 1-[4-Sulfonylphenyl]-3-phenyl-pyrazolin-Derivaten und entweder einer Verbindung der Formeln



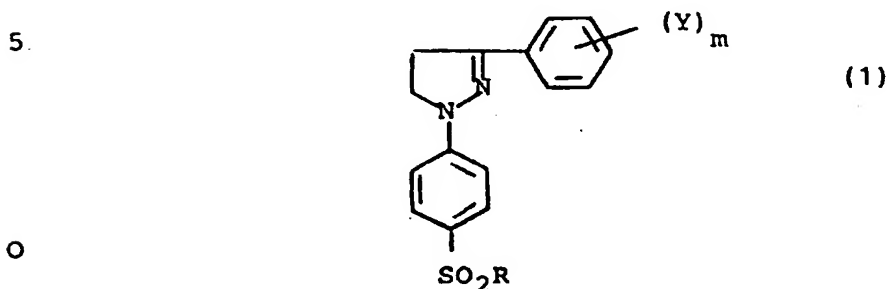
DE 3313332 A1

oder einem Gemisch von stellungsisomeren Bis-cyano-styryl-benzol-Verbindungen.  
Diese Mischungen eignen sich ausgezeichnet zum Aufheilen von Polyvinylchlorid in der Masse.

Patentansprüche:

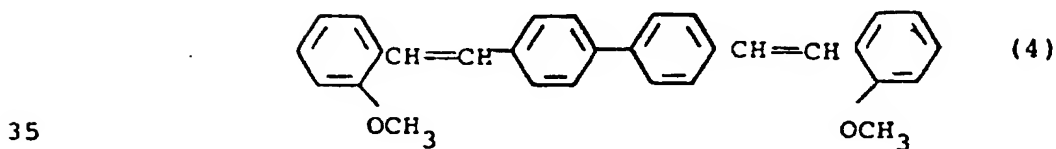
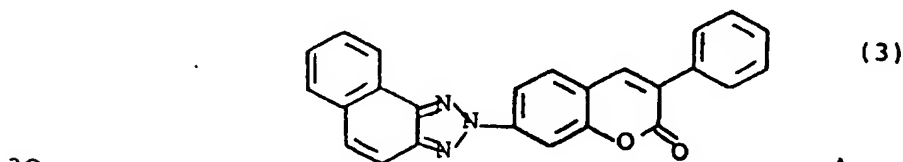
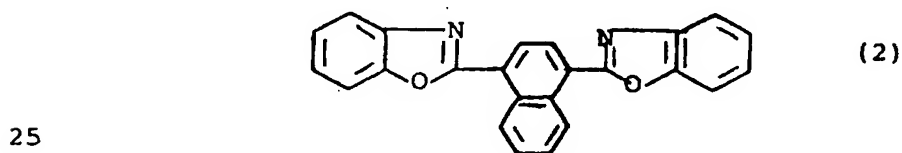
HOE 83/F 057

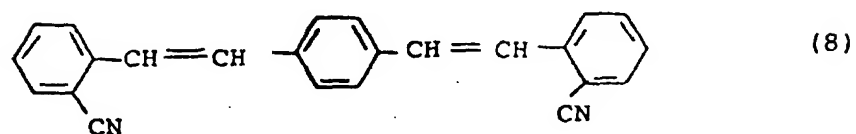
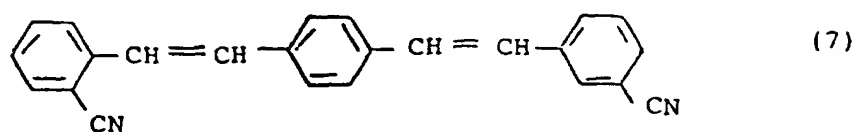
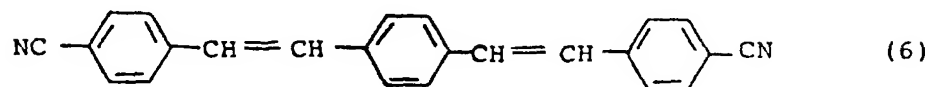
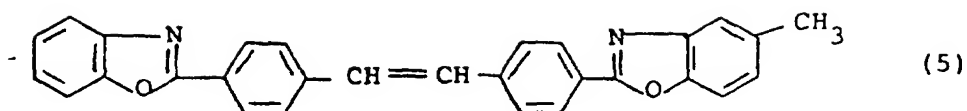
1. Mischungen von optischen Aufhellern bestehend aus  
1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung der Formel 1



worin R  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Hydroxyalkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-}$   
 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylthio-}\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Amino-}$   
 $\text{alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylamino-}\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Dialkyl-}$   
15  $\text{amino-}\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl}$ , Amino,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylamino}$  oder  
 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Dialkylamino}$ , Y  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ , Chlor, Brom oder  
Wasserstoff und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden  
20 Formeln 2 bis 8

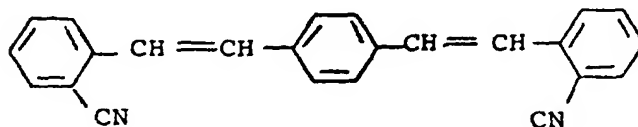




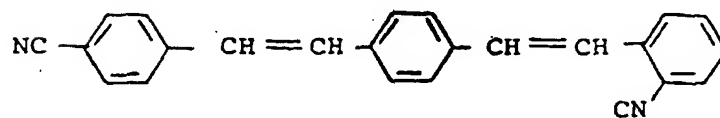
oder jeweils 99 bis 1 Gew. % eines Gemischs bestehend aus  
15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel

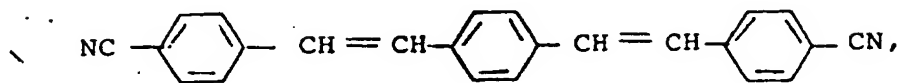


und 44 bis 70 Gew. % einer Verbindung der Formel

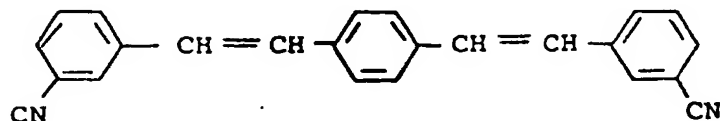


eines Gemischs bestehend aus

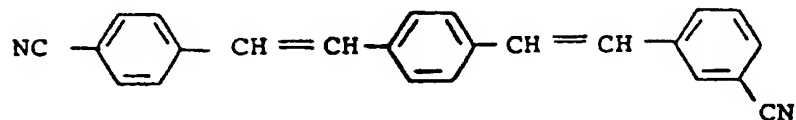
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

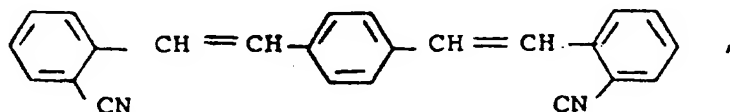


und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

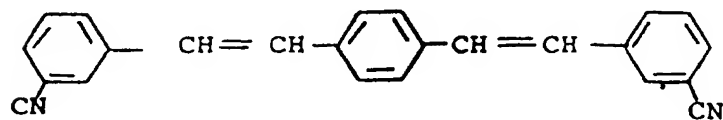


oder eines Gemischs bestehend aus

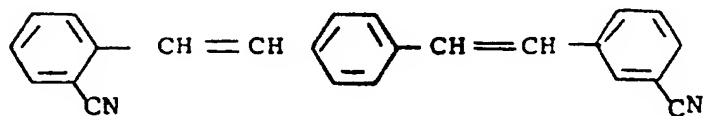
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



- 5



- 10      worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,  
R<sub>1</sub> Wasserstoff oder Chlor und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder  
C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl bedeutet.
- 15      3. Mischungen nach Anspruch 1 bestehend aus 1 bis 30  
Gew.-% einer Verbindung der Formel 1 und 99 bis 70  
Gew.-% einer Verbindung der Formeln 2 bis 7.
4. Verwendung der Mischungen nach Anspruch 1 zum Aufhellen  
von Polyvinylchlorid in der Masse.



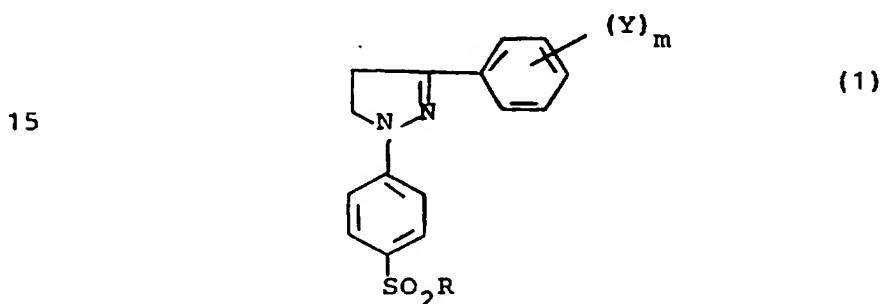
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 83/F057

Dr.OT/Pa

Mischungen von optischen Aufhellern zum Aufhellen von  
Polyvinylchlorid

Aus den deutschen Patentschriften 1 237 124 und 2 011 552  
ist bereits die Verwendung von 1,3-Diphenylpyrazolderivaten  
zum Aufhellen von Fasern aus Polyamid und Polyacrylnitril  
bekannt. Es wurde nun gefunden, daß sich die optischen  
5 Aufheller dieses Typs in Mischung mit anderen optischen  
Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse  
eignen, wobei deutliche Synergismen zu beobachten sind.

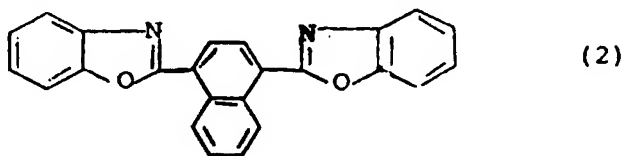
Gegenstand der Erfindung sind Mischungen von optischen  
10 Aufhellern bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung  
der Formel 1



worin R C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl,  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Dialkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
alkyl, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Dialkylamino,  
25 Y C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Chlor, Brom oder Wasserstoff und m eine  
ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formeln  
2 bis 8

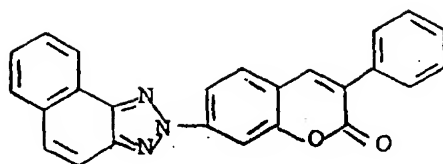
30



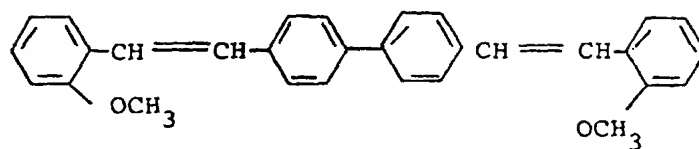
13-04-83

3313332

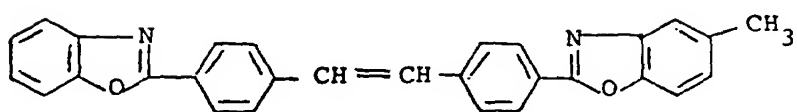
- 2 - 7



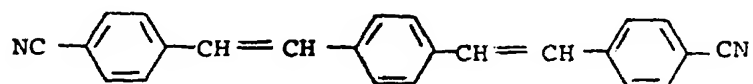
(3)



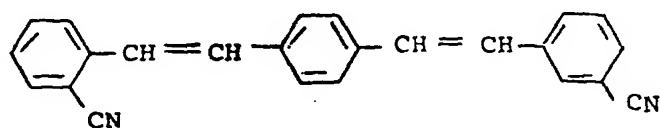
(4)



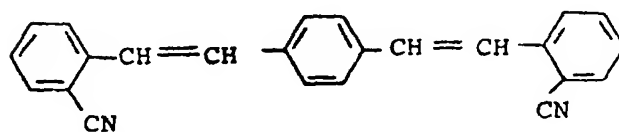
(5)



(6)

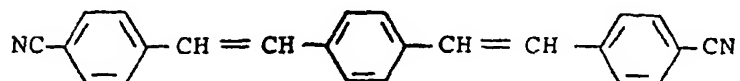


(7)



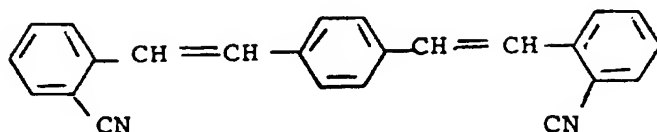
(8)

oder jeweils 99 bis 1 Gew. % eines Gemischs bestehend aus  
15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel

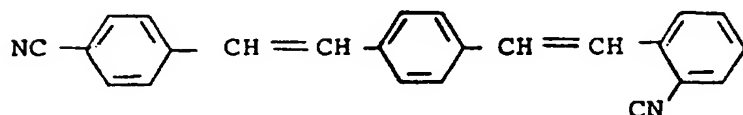


- 8 -

15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel

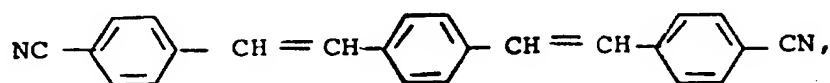


und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

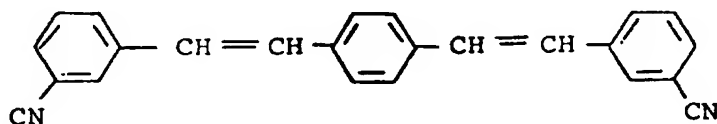


eines Gemischs bestehend aus

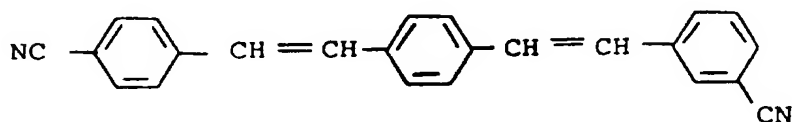
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

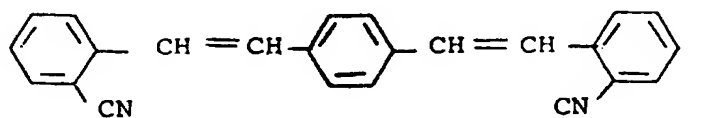


und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



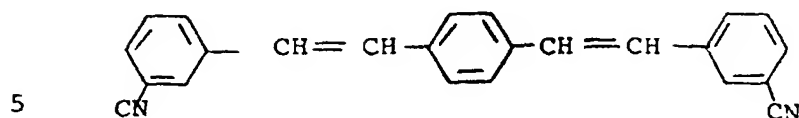
oder eines Gemischs bestehend aus

15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

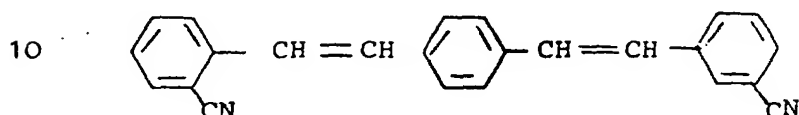


- A - 9

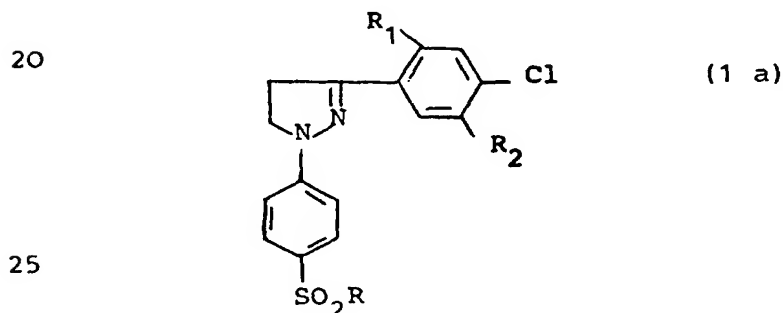
15 bis 28 Gew.-% einer Verbindung der Formel



und 44 bis 70 Gew.-% einer Verbindung der Formel



Von den Verbindungen der Formel 1 sind diejenigen bevorzugt,  
 15 bei denen R Hydroxyethyl, Amino, Aminoethyl oder Dimethyl-  
 aminoethyl bedeutet sowie diejenigen Verbindungen der  
 folgenden Formel 1 a



worin R<sub>1</sub> Wasserstoff oder Chlor und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder  
 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl bedeutet. Vorzugsweise enthalten die Mischungen  
 30 1 bis 30 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 1 und ent-  
 sprechend 99 bis 70 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 2  
 bis 8 bzw. der beschriebenen Mischungen von stellungs-  
 isomeren Bis-cyano-styryl-benzol-Verbindungen. Im einzelnen  
 richtet sich das Mischungsverhältnis nach der gewünschten  
 35 Nuance. So erhält man mit zunehmendem Anteil eines Auf-  
 hellers der Formel 1 eine mehr rote Nuance, während mit  
 zunehmendem Anteil der anderen Aufheller die Nuance mehr

- in den bläustichigen Bereich verschoben wird. Bei den Mischungen im Anschluß an die Formel 8 handelt es sich um statistische Gemische von drei verschiedenen stellungsisomeren Verbindungen, wie sie bei der Synthese anfallen können.
- 5 Diese Synthese ist beispielsweise in der Europäischen Patentschrift 23 028 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich sehr gut zum optischen Aufhellen von Polyvinylchlorid.

10

- Sie können zusammen mit weiteren Kunststoffadditiven eingesetzt werden, wie z.B. Pigmenten in Form von Kreide, Titan-  
dioxid, Zinksulfid u.a., Lichtschutzmitteln, Gleitmitteln,  
Haftmitteln, Antioxidantien oder Weichmachern. Die Menge  
15 der eingesetzten Hilfsmittel ist für die Aufheller un-  
kritisch und richtet sich nach den Anforderungen der  
Kunststoffverarbeitung. So hat es sich beispielsweise ge-  
zeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Mischungen hervor-  
ragende Lichteigenschaften erzielt werden ohne wesentliche  
20 Beeinflussung der Aufhellungseffekte, wenn in Gegenwart  
von Lichtschutzmitteln des Typs der sterisch gehinderten  
Amine gearbeitet wird. Hier können die Lichteigenschaftenwerte  
bei PVC bis zu zwei Noten verbessert werden. Die Auf-  
hellungseffekte der erfindungsgemäßen Mischungen können  
25 noch gesteigert werden, wenn in Gegenwart geringer Mengen  
von Nuancierfarbstoffen gearbeitet wird.

- Vorteilhafterweise arbeitet man die erfindungsgemäße Auf-  
hellermischung in die eines der zugesetzten Hilfsmittel  
30 ein, z.B. in Kreide, um die Dosierung zu erleichtern. Auch  
die Herstellung von Masterbatches, d.h. Aufhellerkonzent-  
raten in PVC mit einem Gehalt bis zu 2 % an Aufheller,  
ist möglich.

- 35 Die Mengen an der beschriebenen Aufhellermischung in PVC  
richten sich nach dem gewünschten Weißgrad und dem Kunst-  
stofftyp. Transparentes PVC kann schon mit 1 - 20 ppm

der Mischung deutlich aufgehellt werden, während bei pigmentierten Kunststoffen bis zu 500 ppm eingearbeitet werden können. Hier muß jedoch dem Sättigungsgrad des einzelnen Aufhellers Rechnung getragen werden. Die Auf-  
 5 heller der Formel 1 selbst haben ein ausgezeichnetes Auf-  
 bauvermögen, wobei selbst noch Mengen von 500 ppm und mehr keinerlei Sättigungseffekt aufweisen. Die Sättigungsgrenze wird hier durch die Mischungskomponenten der Formeln 2 - 8 vorgegeben.

10

Beispiel 1

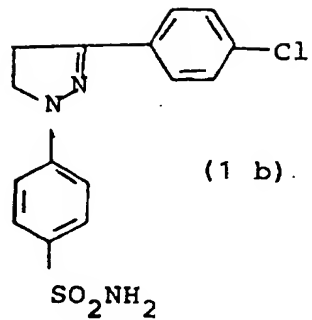
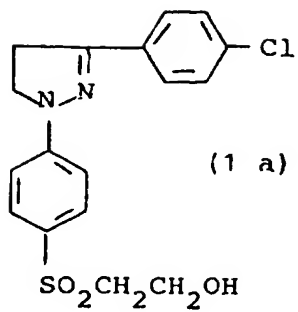
72,5 Teile Polyvinylchlorid-Pulver  
 23,8 Teile Di-2-ethylhexyl-phthalat  
 15 2,0 Teile Titandioxid  
 1,5 Teile Barium-Cadmium-Stabilisator  
 0,2 Teile Gleitmittel auf Montanwachsbasis und insgesamt  
 0,001 Teile Aufheller wie in den nachfolgenden Tabellen  
 aufgeführt, wurden mit einem Rollbock homogenisiert.

20

Das Gemisch wurde dann auf einem Walzenstuhl zwischen polierten, geheizten Stahlwalzen durch Friktion plastifiziert. Zeit: 10 Minuten, Temperatur: 160°C.

25 Anschließend walzte man zu einer etwa 0,5 mm dicken Folie aus, die man abzieht und deren Weißgrad man an mehreren Stellen mißt und mittelt. Die so ermittelten Weißgrade (nach Ciba-Geigy) sowie die entsprechenden Nuancen sind für verschiedene Mischungsverhältnisse in den folgenden  
 30 Tabellen zusammengefaßt.

Als Verbindungen unter der Formel 1 wurden die Aufheller mit der folgenden Konstitution eingesetzt:



3313332

- 9 - 13

Aufheller	Gew.-Teile	Aufheller	Gew.-Teile	Weißgrad	c.g.	Nuance
1 a	10	-	-	148	-	0.2 B
1 a	9	2	1	152		0.2 B
1 a	7	2	3	156		0.4 B
1 a	5	2	5	159		0.7 G
1 a	3	2	7	161		0.8 G
1 a	1	2	9	162		1.0 G
-	-	2	10	162		1.1 G
1 a	10	-	-	148	-	0.2 B
1 a	9	3	1	153		0.0 B
1 a	7	3	3	155		0.3 B
1 a	5	3	5	160		0.7 G
1 a	3	3	7	162		0.7 G
1 a	1	3	9	163		1.0 G
-	-	3	10	162		1.2 G
1 a	10	-	-	149	-	0.2 B
1 a	9	4	1	157		0.0 B
1 a	7	4	3	163		0.1 B
1 a	5	4	5	169		0.2 B
1 a	3	4	7	173		0.4 B
1 a	1	4	9	178		0.4 B
-	-	4	10	17		0.5 G
1 a	10	-	-	148	-	0.2 B
1 a	9	5	1	155		0.1 B
1 a	7	5	3	163		0.3 B
1 a	5	5	5	170		0.4 B
1 a	3	5	7	176		0.7 G
1 a	1	5	9	180		0.9 G
-	-	5	10	178		1.0 G



-8- 14

Aufheller	Gew.-Teile	Aufheller	Gew.-Teile	Weißgrad c.g.	Nuance
1 a	10	-	-	150	- 0.2 B
1 a	9	7	1	159	- 0.1 B
1 a	7	7	3	167	- 0.1 B
1 a	5	7	5	175	0.1 B
1 a	3	7	7	180	0.2 B
1 a	1	7	9	183	0.4 B
-	-	7	10	185	0.4 B
1 a	10	-	-	152	- 0.2 B
1 a	9	6	1	160	- 0.0 B
1 a	7	6	3	169	+ 0.3 G
1 a	5	6	5	172	0.5 G
1 a	3	6	7	178	0.7 G
1 a	1	6	9	181	0.9 G
-	-	6	10	182	0.9 G
1 b	10	-	-	154	0.1 B
1 b	9	3	1	159	0.5 G
1 b	7	3	3	162	0.6 G
1 b	5	3	5	166	0.8 G
1 b	3	3	7	168	1.0 G
1 b	1	3	9	170	1.0 G
-	-	3	10	168	1.2 G

